

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-214071

(43)Date of publication of application : 29.07.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/96

C25B 11/04

H01M 8/10

(21)Application number : 2003-000848

(71)Applicant : JAPAN VILENE CO LTD

(22)Date of filing : 07.01.2003

(72)Inventor : MINAMI AKINORI
KIMURA KOJI**(54) GAS DIFFUSION ELECTRODE BASE MATERIAL PRECURSOR, GAS DIFFUSION ELECTRODE BASE MATERIAL, GAS DIFFUSION ELECTRODE, AND FUEL CELL**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a precursor having flexibility suitable for continuous machining as a gas diffusion electrode base material, and capable of forming the gas diffusion electrode base material high in bending strength and compressive strength; and to provide a gas diffusion electrode base material, a gas diffusion electrode and a fuel cell using it.

SOLUTION: This gas diffusion electrode base material contains a compound fiber provided with an adhesive carbonizable resin thermally adhesive and carbonizable by baking at least at a part of a surface of a fiber having conductivity after baking and capable of being made conductive, and is formed of a fiber sheet with the adhesive carbonizable resin stuck. This gas diffusion electrode base material, this gas diffusion electrode and this fuel cell are formed by using the gas diffusion electrode base material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-214071

(P2004-214071A)

(43) 公開日 平成16年7月29日(2004. 7. 29)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/96	H O 1 M 4/96	4 K O 1 1
C 2 5 B 11/04	C 2 5 B 11/04	5 H O 1 8
H O 1 M 8/10	H O 1 M 8/10	5 H O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-848 (P2003-848)	(71) 出願人	000229542
(22) 出願日	平成15年1月7日(2003. 1. 7)		日本バイリーン株式会社
			東京都千代田区外神田2丁目14番5号
		(72) 発明者	南 彰則
			茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
			本バイリーン株式会社内
		(72) 発明者	木村 浩二
			茨城県猿島郡総和町大字北利根7番地 日
			本バイリーン株式会社内
		Fターム(参考)	4K011 AA04 AA12
			5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 DD05
			DD10 EE05 EE17 HH03 HH05
			5H026 AA06 BB01 BB02 CX02 EE05
			EE18 HH03 HH05

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極基材前駆体、ガス拡散電極基材、ガス拡散電極、及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 ガス拡散電極基材として連続加工に適した柔軟性をもち、曲げ強度及び圧縮強度も強いガス拡散電極基材を形成できる前駆体、ガス拡散電極基材、ガス拡散電極、及びこれを使用した燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明のガス拡散電極基材は、焼成後に導電性を有する導電化可能繊維の表面の少なくとも一部に、熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂を備えた複合繊維を含み、前記接着性炭化可能樹脂が接着した繊維シートからなる。本発明のガス拡散電極基材、ガス拡散電極及び燃料電池は、前記ガス拡散電極基材を用いたものである。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

焼成後に導電性を有する導電化可能繊維の表面の少なくとも一部に、熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂を備えた複合繊維を含み、前記接着性炭化可能樹脂が接着した繊維シートからなることを特徴とする、ガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 2】

前記複合繊維を構成する前記接着性炭化可能樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする、請求項 1 記載のガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 3】

前記複合繊維を構成する前記導電化可能繊維がアクリル酸化繊維であることを特徴とする、請求項 1 又は請求項 2 記載のガス拡散電極基材前駆体。

10

【請求項 4】

前記複合繊維以外にアクリル酸化繊維を含んでいることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 3 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 5】

前記繊維シートを構成する繊維の繊維長がいずれも 30 mm 以下であることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 4 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 6】

前記複合繊維は前記繊維シート全体の質量の 5 ～50 % を占めていることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 5 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体。

20

【請求項 7】

前記接着性炭化可能樹脂は前記繊維シート全体の質量の 0.1 ～2 % を占めていることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 6 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 8】

前記繊維シートの厚さ方向において、相対的に前記接着性炭化可能樹脂量の多い領域と少ない領域とを備えていることを特徴とする、請求項 1 ～請求項 7 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体。

【請求項 9】

請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材。

30

【請求項 10】

請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材に触媒を担持させたガス拡散電極。

【請求項 11】

請求項 1 ～請求項 8 のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材に触媒を担持させたガス拡散電極を備えている燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池、特に固体高分子形燃料電池に用いることのできるガス拡散電極の基材前駆体、ガス拡散電極基材、ガス拡散電極及びこれを使用した燃料電池に関するものである。

40

【0002】

【従来の技術】

固体高分子形燃料電池に用いられるガス拡散電極には、燃料極（アノード）の触媒層の作用によって得られる電子の集電性及び導電性に加えて、電極反応に関与する燃料ガス（例えば、水素）や酸化ガス（例えば、酸素）の拡散性及び透過性が要求される。また、ガス拡散電極を構成する材料には、水処理工程及び触媒層担持工程でのハンドリングに耐えうる取扱い強度と、連続加工に適した柔軟性、及び膜－電極複合体を製造する時や燃料電池セルを組み立てる時の圧縮に耐えうる耐圧縮性等を兼ね備えた材料が必要とされる。

50

【0003】

このような固体高分子形燃料電池用のガス拡散電極基材として、炭素化可能繊維または炭素繊維を単独もしくは混合した繊維シートと、炭化可能な熱硬化性樹脂とを組み合わせたガス拡散電極基材前駆体を炭化したガス拡散電極基材が公知である。例えば、(1)炭素繊維と熱硬化性樹脂バインダー粒子を混合したスラリーを湿式法で抄紙したシート状前駆体を加熱加圧して成型した後、炭化させた電極基材(例えば、特許文献1)、(2)炭素繊維もしくは炭素化可能繊維からシートを形成した後、熱硬化性樹脂溶液を含浸、乾燥、熱硬化後に炭化させた電極基材(例えば、特許文献2、3)、(3)炭素繊維もしくは炭素化可能繊維からシートを形成した後、スクリーン印刷などで熱硬化性樹脂溶液を不均一に添加し、熱硬化させた後に炭化させた電極基材(例えば、特許文献4)、などが知られている。

10

【0004】

【特許文献1】

特開平3-174859号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】

特開平9-157052号公報(特許請求の範囲)

【特許文献3】

特開2001-240477号公報(特許請求の範囲)

【特許文献4】

特開2002-124266号公報(特許請求の範囲)

20

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、(1)熱硬化性樹脂バインダー粒子を用いた場合、ガス拡散電極のガス透過性を確保するためには、低圧で成型する必要があるため、焼成により得られるガス拡散電極基材の曲げ強度と圧縮強度が低下しやすいものであった。また、熱硬化性樹脂バインダー粒子が必ずしも繊維交点に付着するわけではないので、ガス拡散電極基材の厚さ方向における体積抵抗率も大きい、という問題もあった。

【0006】

また、(2)炭素繊維もしくは炭素化可能繊維からシートを形成した後、熱硬化性樹脂溶液を含浸する方法では、焼成後のガス拡散電極基材の曲げ強度に優れるものの、ロール等に巻き取るために必要な柔軟性が悪いという問題点があった。そのため、樹脂含浸量を少なくしても、均一に熱硬化性樹脂が付着しているため、柔軟性の改善効果は得られないばかりか、曲げ強度が低下する、という問題があった。

30

【0007】

また、(3)炭素繊維もしくは炭素化可能繊維からシートを形成した後、スクリーン印刷などで熱硬化性樹脂溶液を不均一に添加する方法では、柔軟性には優れるものの熱硬化性樹脂が局在化しているため、曲げ強度が低くなる、という問題点があった。

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたもので、ガス拡散電極基材として連続加工に適した柔軟性を持ち、曲げ強度及び圧縮強度も強いガス拡散電極基材を形成できる前駆体、ガス拡散電極基材、ガス拡散電極、及びこれを使用した燃料電池を提供することを目的とする。

40

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、「焼成後に導電性を有する導電化可能繊維の表面の少なくとも一部に、熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂を備えた複合繊維を含み、前記接着性炭化可能樹脂が接着した繊維シートからなることを特徴とする、ガス拡散電極基材前駆体」である。このように接着性炭化可能樹脂を備えた複合繊維を含み、接着性炭化可能樹脂が接着しているため、この複合繊維が芯鞘接着繊維のような繊維交点又は接点のみの接着形態で繊維シートを形成できるため、曲げ強度、圧縮強度等の取扱い強度と、

50

柔軟性に優れたガス拡散電極基材を製造できるものである。また、繊維交点又は接点が高確率に接着していることができるため、厚さ方向における体積抵抗率の小さいガス拡散電極基材を製造することができる。

【0010】

請求項2に係る発明は、「前記複合繊維を構成する前記接着性炭化可能樹脂がフェノール樹脂であることを特徴とする、請求項1記載のガス拡散電極基材前駆体」である。フェノール樹脂は、熱プレス時に適度な流動性と熱接着性を示すため、複合繊維における存在量が少なくても優れた曲げ強度及び圧縮強度を有するガス拡散電極基材を製造できる。また、フェノール樹脂は焼成後の炭化収率にも優れているので、厚さ方向の体積抵抗率のより小さいガス拡散電極基材を製造することができる。

10

【0011】

請求項3に係る発明は、「前記複合繊維を構成する前記導電化可能繊維がアクリル酸化繊維であることを特徴とする、請求項1又は請求項2記載のガス拡散電極基材前駆体」である。アクリル酸化繊維は、焼成後の曲げ強度及び引張強度に優れている上に導電性も高いので、優れた取り扱い強度と導電性を兼ね備えたガス拡散電極基材を製造することができる。

【0012】

請求項4に係る発明は、「前記複合繊維以外にアクリル酸化繊維を含んでいることを特徴とする、請求項1～請求項3のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体」である。前記複合繊維以外にもアクリル酸化繊維を含んでいるので、曲げ強度、引張強度及び導電性に優れたガス拡散電極基材を製造することができる。

20

【0013】

請求項5に係る発明は、「前記繊維シートを構成する繊維の繊維長がいずれも30mm以下であることを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体」である。このように構成する繊維の繊維長が30mm以下であるので、繊維同士の交点又は接点が多くなるため、曲げ強度、圧縮強度に優れたガス拡散電極基材を製造することができる。

【0014】

請求項6に係る発明は、「前記複合繊維は前記繊維シート全体の質量の5～50%を占めていることを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体」である。前記繊維シート全体に含まれる複合繊維の質量がこのような範囲にあると、繊維同士の接着点が高確率であるため、曲げ強度、圧縮強度、及び柔軟性のバランスに優れたガス拡散電極基材を製造することができる。

30

【0015】

請求項7に係る発明は、「前記接着性炭化可能樹脂は前記繊維シート全体の質量の0.1～2%を占めていることを特徴とする、請求項1～請求項6のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体」である。前記繊維シート全体に含まれる接着性炭化可能樹脂の質量がこのような範囲にあると、接着時における接着性炭化可能樹脂の流動による、繊維交点又は接点での水かき状皮膜の形成が少なくなるため、柔軟性に優れたガス拡散電極基材を製造することができる。

40

【0016】

請求項8に係る発明は、「前記繊維シートの厚さ方向において、相対的に前記接着性炭化可能樹脂量の多い領域と少ない領域とを備えていることを特徴とする、請求項1～請求項7のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体」である。接着性炭化可能樹脂量の多い領域による耐圧縮性と、接着性炭化可能樹脂量の少ない領域による柔軟性に優れたガス拡散電極基材を製造できる。特に、接着性炭化可能樹脂量の多い領域がガス拡散電極基材前駆体の片表面を含んでいる場合、熱プレス後における前記片表面が硬くなり、圧力による変形が小さくなるため、燃料電池組み立て時に、樹脂量の多い領域に含まれる片表面をセパレータ側に配置することで、組み立て時の圧力により電極基材が変形してセパレータに施されたガス流路を塞ぐことがないため、電気エネルギーの生成効率に優れた燃料電池を製

50

造することができる。

【0017】

請求項9に係る発明は、「請求項1～請求項8のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材」である。そのため、本発明のガス拡散電極基材は曲げ強度及び圧縮強度が高く、しかも柔軟性に優れたものである。

【0018】

請求項10に係る発明は、「請求項1～請求項8のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材に触媒を担持させたガス拡散電極」である。そのため、ガス透過性が高く、耐圧縮性に優れたガス拡散電極であることができる。

【0019】

請求項11に係る発明は、「請求項1～請求項8のいずれかに記載のガス拡散電極基材前駆体を焼成してなるガス拡散電極基材に触媒を担持させたガス拡散電極を備えている燃料電池」である。本発明の燃料電池は、導電性及びガス透過性が高いガス拡散電極を備えているので、電気エネルギーの生成効率に優れた燃料電池であることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明のガス拡散電極基材前駆体（以下、「基材前駆体」ということがある）は、導電性及び取り扱い強度に優れ、ロール状に巻き取ることができる柔軟性のあるガス拡散電極基材（以下、「電極基材」ということがある）を製造できるように、焼成後に導電性を有する導電化可能繊維の表面の少なくとも一部に、熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂を備えた複合繊維を含んでいる。

【0021】

上記において「焼成後に導電性を有する導電化可能繊維」とは、焼成により固相炭化され導電性を発現する繊維をいう。また、「熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂」とは、熱プレス処理により、複合繊維同士もしくは複合繊維と基材前駆体に含まれる他の繊維とが接着することができ、かつ焼成することにより固相炭化されることで導電性を発現できる樹脂をいう。

【0022】

このような焼成後に導電性を有する導電化可能繊維としては、例えば、レーヨン繊維、アクリル酸化繊維、ビッチ繊維、フェノール繊維等を挙げることができる。この中でも、焼成後において、曲げ強度及び引張強度が高いアクリル酸化繊維が、電極基材の曲げ強度及び引張強度の向上のために最も好ましい。なお、このアクリル酸化繊維は、アクリル繊維を原料とし、空气中、200～300℃で熱処理し、酸化させて製造される繊維であり、上市されているため、入手可能である。

【0023】

上記導電化可能繊維の繊維径は、特に限定するものではないが、焼成後の電極基材の曲げ強度や圧縮強度などの取り扱い強度と柔軟性に優れているように、平均繊維径は50μm以下が好ましく、25μm以下がより好ましい。なお、複合繊維の平均繊維径の下限は特に限定するものではないが、電極基材のガス透過性を阻害しないように、1μm以上であるのが好ましい。

【0024】

本発明における「繊維径」は、繊維横断面形状が円形である場合は、その直径をいい、繊維横断面形状が非円形である場合は、その断面積と同じ面積を有する円の直径を繊維径とみなす。また、「平均繊維径」は繊維100本における繊維径の算術平均値をいう。

【0025】

他方、熱接着性かつ焼成により炭化可能な接着性炭化可能樹脂としては、熱硬化性又は熱可塑性のいずれの樹脂も使用できるが、熱プレス時に適度な流動性と接着性を示す熱硬化性樹脂が好ましい。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フラン樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、アラミド樹脂、イソシアネート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、マレイミド樹脂、これら樹脂を適宜2種類

10

20

30

40

50

以上、配合及び／又は反応させてなる樹脂組成物を挙げることができる。これらの中でも、炭化により電極基材中の良導電体としての役割を果たすことができ、しかも炭化収率の高いフェノール樹脂が最も好ましい。

【0026】

本発明に用いられる複合繊維は、上述のような接着性炭化可能樹脂が導電化可能繊維の表面の少なくとも一部を占めているが、電極基材形成前における曲げ強度、圧縮強度などの機械的強度に優れ、しかも焼成後には優れた導電性を発揮できるように、接着性炭化可能樹脂は導電化可能繊維表面の70%以上を占めているのが好ましく、90%以上を占めているのがより好ましく、95%以上占めているのが更に好ましい。

【0027】

また、上述のような接着性炭化可能樹脂の複合繊維全体の質量に対する比率は、接着性炭化可能樹脂が十分な接着力を発揮できるように、0.2mass%以上が好ましく、1mass%以上がより好ましく、2mass%以上が更に好ましい。複合繊維における接着性炭化可能樹脂量の上限は特に限定されるものではないが、接着時における樹脂皮膜形成により、電極基材の柔軟性を損なわないように、50mass%以下であるのが好ましい。

【0028】

本発明に用いられる複合繊維の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、次の方法で製造することができる。まず、導電化可能繊維（例えば、アクリル酸化繊維）を、接着性炭化可能樹脂（例えば、フェノール樹脂）を溶媒（例えば、アルコール溶液）に溶解又は分散させた液中に浸漬して、接着性炭化可能樹脂を所定量だけ導電化可能繊維に付着させる。その後、乾燥により溶媒を除去することによって、本発明の複合繊維を得ることができる。

【0029】

本発明の基材前駆体である繊維シートにおける複合繊維の含有量は、電極基材の曲げ強度、圧縮強度などの機械的強度の確保と柔軟性との兼ね合いから、基材前駆体である繊維シート全体の質量の5～50%を占めているのが好ましく、より好ましくは5～20%を占めている。複合繊維が5mass%未満であると、電極基材の曲げ強度、圧縮強度などの機械的強度が低下する傾向があり、また、50mass%を超えると、電極基材の柔軟性が損なわれ、ロール状に巻き取ることが困難となる傾向があるためである。

【0030】

また、本発明の接着性炭化可能樹脂は、基材前駆体である繊維シート全体の質量の0.1～2%を占めているのが好ましく、0.3～2%を占めているのがより好ましい。接着性炭化可能樹脂の量が0.1mass%未満であると、電極基材の機械的強度（曲げ強度、圧縮強度など）の低下や、毛羽立ち等を招く恐れがあり、また、2mass%を超えると、電極基材の柔軟性が損なわれ、ロール状に巻き取ることが困難となる傾向があるためである。

【0031】

本発明の基材前駆体である繊維シートは、上述のような複合繊維以外の繊維を含んでいるのが好ましい。このような複合繊維以外に基材前駆体に含まれていることのできる繊維としては、焼成後に導電性を有する導電化可能繊維であるのが好ましく、複合繊維を構成する導電化可能繊維と同様のものを使用することができ、同様の理由で、アクリル酸化繊維が好ましい。複合繊維以外の繊維の平均繊維径に関しても、導電化可能繊維と同様の理由で、平均繊維径は50μm以下が好ましく、25μm以下がより好ましく、1μm以上であるのが好ましい。

【0032】

この複合繊維以外の繊維（特にアクリル酸化繊維）の含有量は、基材前駆体全体に対する質量比率で、50%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。複合繊維以外の繊維（特にアクリル酸化繊維）が50mass%未満であると、電極基材の導電性が低下し、さらに電極基材の柔軟性が損なわれる傾向があるためである。複合繊維以外の繊維（特にア

10

20

30

40

50

クリル酸化繊維)の量の上限は特に限定されるものではないが、電極基材の機械的強度(曲げ強度、圧縮強度など)を確保する面から、95m α SS%程度が適当である。

【0033】

本発明の基材前駆体である繊維シートを構成する繊維(例えば、複合繊維、導電化可能繊維など)の繊維長は、電極基材の曲げ強度を向上させるために、いずれの繊維長も30mm以下であるのが好ましく、20mm以下であるのがより好ましい。なお、いずれの繊維の繊維長の下限は特に限定するものではないが、引張強度(曲げ強度、圧縮強度など)と柔軟性を確保するために、1mm以上であるのが好ましい。なお、「繊維長」は、JIS L 1015(化学繊維ステープル試験法)B法(補正ステープルダイヤグラム法)により得られる長さをいう。

10

【0034】

本発明の基材前駆体は、上述のような複合繊維、場合により複合繊維以外の繊維を含む繊維シートからなるが、前記複合繊維の接着性炭化可能樹脂が接着した状態にある。そのため、複合繊維の他の繊維(複合繊維を含む)との交点又は接点のみにおいて接着した状態にあることができるため、曲げ強度、圧縮強度等の機械強度と、柔軟性に優れた電極基材を製造できる。また、繊維交点又は接点が確実に接着していることができるため、厚さ方向における体積抵抗率の小さい電極基材を製造することができる。このような接着性炭化可能樹脂の接着は、例えば、熱プレスにより実施することができる。

【0035】

また、本発明の基材前駆体である繊維シートの形態は特に限定するものではないが、例えば、不織布形態、織物形態、編物形態などであることができる。これらの中でも、ガス透過性が良好な不織布形態であるのが好ましい。

20

【0036】

なお、本発明の基材前駆体である繊維シートの厚さ方向において、相対的に接着性炭化可能樹脂量の多い領域と少ない領域とを備えているのが好ましい。接着性炭化可能樹脂量の多い領域によって耐圧縮性に優れているとともに、接着性炭化可能樹脂量の少ない領域を備えていることにより、電極基材全体としての柔軟性を保つことができるため、加工性に優れた電極基材を製造することができるためである。特に、接着性炭化可能樹脂量の多い領域がガス拡散電極基材前駆体の片表面を含んでいる場合、熱プレス後における前記片表面が硬くなり、圧力による変形が小さくなるばかりでなく、平滑性も高いため、燃料電池組み立て時に、樹脂量の多い領域に含まれる片表面をセパレータ側に配置すること、組み立て時の圧力により電極基材が変形してセパレータに施されたガス流路を塞ぐことがないため、電気エネルギーの生成効率に優れた燃料電池を製造することができる。

30

【0037】

本発明の基材前駆体となる繊維シートは常法により製造できる。例えば、繊維シートが好適である不織布形態である場合には、カード法やエアレイ法などの乾式法又は湿式法により、本発明の複合繊維を含む繊維ウェブを形成した後、単層もしくは2層以上に積層した繊維ウェブを、例えば、熱プレスすることにより、複合繊維を構成する接着性炭化可能樹脂で接着させて、不織布、つまり基材前駆体を製造することができる。なお、接着性炭化可能樹脂で接着させる前に、繊維ウェブをニードルパンチ法や水流絡合法等の繊維間絡合処理を行っても良い。

40

【0038】

なお、繊維ウェブを2層以上積層する場合、複合繊維含有量の異なる繊維ウェブを積層することによって、基材前駆体の厚さ方向において、相対的に接着性炭化可能樹脂量の多い領域と少ない領域とを備えている基材前駆体を製造することができる。

【0039】

また、繊維ウェブの形成方法としては、上述した複合繊維の開繊性の点から、特開2002-155458号公報に開示されている方法により、繊維ウェブを形成するのが好ましい。

【0040】

50

つまり、まず、前述のような複合繊維、必要により導電化可能繊維を用意する。

【0041】

次いで、用意した繊維をベンチュリー管などのノズルへ供給するとともに、圧縮気体の作用により、ノズルから繊維を空気などの気体中に噴出し、個々の繊維を分散させる。なお、ノズルの噴出部の前方に、噴出した繊維と衝突して、繊維の分散を促進するための衝突部材を設けるのが好ましい。また、圧縮気体として空気をを用いるのが製造上好適であり、圧縮気体の圧力は 2 kg/cm^2 以上であるのが好ましい。

【0042】

次いで、この分散した繊維を、多孔性のロールやネットなどの支持体を利用して捕集し、繊維ウエブを形成できる。なお、捕集の際に、支持体の下方から気体を吸引することができ

10

【0043】

本発明のガス拡散電極基材は、上述の基材前駆体を焼成したものである。つまり、焼成により導電化可能繊維及び接着性炭化可能樹脂を固相炭化したものである。そのため、本発明の電極基材は、柔軟性と機械的強度（曲げ強度、圧縮強度など）に優れている。したがって、水処理工程及び触媒層担持工程を連続的に実施することができ、しかも膜-電極複合体を製造する時や燃料電池セルを組み立てる時の圧縮に耐えることのできるガス拡散電極を製造できるものである。また、ロール状の基材前駆体を連続的に巻き出し、焼成した後には巻き取ることができ、生産性良く製造できるものであるため、結果としてコストを低減することができる。

20

【0044】

電極基材を製造するための焼成・固相炭化条件は、特に限定するものではないが、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性気体雰囲気中、最高温度 $800\sim 2000^{\circ}\text{C}$ で加熱して行うことができる。尚、昇温速度は $100^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であるのが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下であるのがより好ましい。また、最高温度での保持時間は、3時間以内であるのが好ましく、0.5～2時間であるのがより好ましい。

【0045】

なお、燃料電池の発電時に固体高分子電解質膜（例えば、イオン交換膜）中で生成する水が電極へのガス供給を阻害しないように、電極基材を水処理して、電極基材中における水の滞留を防ぐのが好ましい。この水処理した電極基材は、焼成した電極基材をポリテトラフルオロエチレンディスパーションやテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体ディスパーションなどの水剤の懸濁液中に浸漬し、乾燥した後、水剤を焼結することで製造できる。

30

【0046】

本発明のガス拡散電極（以下、「拡散電極」ということがある）は、上述のような電極基材に触媒を担持させたものであるため、ガス透過性が高く、耐圧縮性に優れたガス拡散電極であることができる。

【0047】

本発明の拡散電極は、本発明の電極基材を用いていること以外は、従来と全く同様であることができる。例えば、本発明の拡散電極は、次の方法で作製できる。

40

【0048】

まず、エチルアルコール、フロビルアルコール、ブチルアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどからなる単一あるいは混合溶媒中に、触媒担持カーボン（例えば、白金などの触媒を担持したアセチレンブラック粉末）を加えて混合し、これに高分子電解質のアルコール溶液を加え、超音波分散等で均一に混合し、さらに溶媒を加えて粘度の低い触媒分散懸濁液を調製する。

【0049】

次いで、水処理を施した電極基材又は水処理を施していない電極基材の片面に、前記触媒分散懸濁液をコーティング或いは散布し、乾燥することにより、拡散電極を得ることができる。

50

【0050】

本発明の燃料電池は、上述のような拡散電極を備えたものであり、拡散電極は導電性とガス透過性に優れているため、電気エネルギーの生成効率に優れた燃料電池であることができる。なお、本発明の燃料電池は、本発明の拡散電極を備えていること以外は、従来の燃料電池と全く同様であることができる。例えば、本発明の拡散電極に加えて、固体高分子電解質膜及びセパレータと組み合わされて、燃料電池を形成している。

【0051】

例えば、燃料電池を構成する固体高分子電解質膜は、イオンを伝導することができ、燃料である水素ガスなどを透過しない膜であれば良く、特に限定されるものではないが、イオン交換樹脂膜を用いるのが好ましい。より具体的には、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸系樹脂膜、スルホン化芳香族炭化水素系樹脂膜、アルキルスルホン化芳香族炭化水素系樹脂膜などを用いることができる。

【0052】

セパレータとしては、導電性が高く、燃料である水素ガスなどを透過せず、燃料を拡散電極全体に、均一に燃料を供給できる流路を有するものであれば良く、特に限定されるものではないが、例えば、カーボン成形材料、カーボン樹脂複合材料、金属材料などを用いることができる。

【0053】

また、燃料電池を製造する方法も特に限定されるものではないが、例えば、一対の拡散電極のそれぞれの触媒存在領域面の間に固体高分子電解質膜を挟み、熱プレス法によって接合して膜-電極接合体を作製し、これを一対のセパレータ間に挟んで固定し、燃料電池を製造することができる。

【0054】

以下に、本発明の実施例を記載するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0055】

【実施例】

(実施例1)

(ガス拡散電極基材前駆体の作製)

平均繊維径が $14\mu\text{m}$ で、平均繊維長が 3mm のアクリル酸化繊維を用意した。このアクリル酸化繊維を、フェノール樹脂(カネボウ(株)製、ヘルパールS890)を $10\text{maSS}\%$ 含んだメタノール溶液に浸漬し、この溶液の質量が、繊維質量に対して $100\text{maSS}\%$ となるように付着させた後、溶媒のメタノールを乾燥により除去して、アクリル酸化繊維(導電化可能繊維)の表面にフェノール樹脂が $10\text{maSS}\%$ 付着した複合繊維を製造した。なお、フェノール樹脂はアクリル酸化繊維表面の 98% を占めていた。

【0056】

次いで、前記複合繊維 $5\text{maSS}\%$ と前記アクリル酸化繊維 $95\text{maSS}\%$ とを、噴出口における横断面形状が円形(直径: 8.5mm)のベンチュリー管へ、圧縮空気(圧力: $6\text{kPa}/\text{cm}^2$)をベンチュリー管に導入することにより供給し、ベンチュリー管から前記複合繊維と前記アクリル酸化繊維とを空气中に噴出し、前記ベンチュリー管の噴出口前方に設けた衝突部材に衝突させて、前記複合繊維と前記アクリル酸化繊維を分散させた。

【0057】

次いで、この分散させた複合繊維とアクリル酸化繊維とを、ネットからなる支持体上に集積させて繊維ウエブを形成した。なお、集積させる際には、支持体の下に設置されたサクシオンボックスにより空気を吸引($0.7\text{m}^3/\text{min.}$)した。

【0058】

その後、前記繊維ウエブを圧力 $100\text{N}/\text{cm}^2$ 、温度 180°C で、3分間加熱加圧することにより複合繊維のフェノール樹脂で接着して、熱接着不織布、つまり基材前駆体を製造した。得られた熱接着不織布の物性は、目付が $220\text{g}/\text{m}^2$ で、厚さが 0.34mm であった。なお、フェノール樹脂は熱接着不織布全体の質量の 0.5% を占めていた。ま

10

20

30

40

50

た、フェノール樹脂の量は、熱接着不織布全体において均一で、偏在していなかった。

【0059】

(ガス拡散電極基材の作製)

上記熱接着不織布を窒素雰囲気下、昇温速度50℃/分に設定した電気炉で、1000℃まで昇温した後、同温度で1時間焼成することにより固相炭化して、ガス拡散電極基材を製造した。ガス拡散電極基材の物性は、目付が138g/m²で、厚さが0.31mmであった。

【0060】

(実施例2)

(ガス拡散電極基材前駆体の作製)

実施例1と同じ複合繊維10mass%と、実施例1と同じアクリル酸化繊維90mass%とを混合したこと以外は、実施例1と同様の方法により、繊維ウエブを形成した。

【0061】

その後、前記繊維ウエブを圧力100N/cm²、温度180℃で、3分間加熱加圧することにより複合繊維のフェノール樹脂で接着して、熱接着不織布、つまり基材前駆体を製造した。得られた熱接着不織布の物性は、目付が219g/m²で、厚さが0.35mmであった。なお、フェノール樹脂は熱接着不織布全体の質量の1%を占めていた。また、フェノール樹脂の量は、熱接着不織布全体において均一で、偏在していなかった。

【0062】

(ガス拡散電極基材の作製)

上記熱接着不織布を窒素雰囲気下、昇温速度50℃/分に設定した電気炉で、1000℃まで昇温した後、同温度で1時間焼成することにより固相炭化して、ガス拡散電極基材を製造した。ガス拡散電極基材の物性は、目付が138g/m²で、厚さが0.28mmであった。

【0063】

(実施例3)

(ガス拡散電極基材前駆体の作製)

平均繊維径が14μmで、平均繊維長が3mmのアクリル酸化繊維を用意した。このアクリル酸化繊維を、フェノール樹脂(カネボウ(株)製、ヘルパール8890)を5mass%含んだメタノール溶液に浸漬し、この溶液の質量が、繊維質量に対して100mass%となるように付着させた後、溶媒のメタノールを乾燥により除去して、アクリル酸化繊維(導電化可能繊維)の表面にフェノール樹脂が5mass%付着した複合繊維を製造した。なお、フェノール樹脂はアクリル酸化繊維表面の95%を占めていた。

【0064】

前記複合繊維10mass%と、前記アクリル酸化繊維90mass%とを混合したこと以外は、実施例1と同様の方法により、繊維ウエブを形成した。

【0065】

その後、前記繊維ウエブを圧力100N/cm²、温度180℃で、3分間加熱加圧することにより複合繊維のフェノール樹脂で接着して、熱接着不織布、つまり基材前駆体を製造した。得られた熱接着不織布の物性は、目付が231g/m²で、厚さが0.39mmであった。なお、フェノール樹脂は熱接着不織布全体の質量の0.5%を占めていた。また、フェノール樹脂の量は、熱接着不織布全体において均一で、偏在していなかった。

【0066】

(ガス拡散電極基材の作製)

上記熱接着不織布を窒素雰囲気下、昇温速度50℃/分に設定した電気炉で、1000℃まで昇温した後、同温度で1時間焼成することにより固相炭化して、ガス拡散電極基材を製造した。ガス拡散電極基材の物性は、目付が146g/m²で、厚さが0.30mmであった。

【0067】

(比較例1)

10

20

30

40

(ガス拡散電極基材前駆体の作製)

平均繊維径が $14\mu\text{m}$ で平均繊維長が 3mm のアクリル酸化繊維 $90\text{mass}\%$ と、パイナダー粒子として平均粒径が $20\mu\text{m}$ のフェノール樹脂 $10\text{mass}\%$ とを分散させたスラリーから、湿式抄造法により繊維ウエブを形成した。

【0068】

その後、前記繊維ウエブを圧力 $100\text{N}/\text{cm}^2$ 、温度 180°C で、3分間加熱加圧することによりフェノール樹脂で接着して、熱接着不織布、つまり基材前駆体を製造した。得られた熱接着不織布の物性は、目付が $211\text{g}/\text{m}^2$ で、厚さが 0.40mm であった。また、フェノール樹脂は熱接着不織布全体の質量の 10% を占めていた。

【0069】

(ガス拡散電極基材の作製)

上記熱接着不織布を窒素雰囲気下、昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ に設定した電気炉で、 1000°C まで昇温した後、同温度で1時間焼成することにより固相炭化して、ガス拡散電極基材を製造した。ガス拡散電極基材の物性は、目付が $135\text{g}/\text{m}^2$ で、厚さが 0.33mm であった。

【0070】

(比較例2)

(ガス拡散電極基材前駆体の作製)

平均繊維径が $14\mu\text{m}$ で平均繊維長が 3mm のアクリル酸化繊維を分散させたスラリーから、湿式抄造法により繊維ウエブを形成した。

【0071】

次に、前記繊維ウエブをフェノール樹脂のメタノール溶液中に浸漬した後乾燥し、繊維ウエブ 90 質量部に対して、フェノール樹脂(固形分)の付着比率が 10 質量部の樹脂付着繊維ウエブを形成した。

【0072】

その後、この樹脂付着繊維ウエブを圧力 $100\text{N}/\text{cm}^2$ 、温度 180°C で、3分間加熱加圧することによりフェノール樹脂で接着して、熱接着不織布、つまり基材前駆体を製造した。得られた熱接着不織布の物性は、目付が $225\text{g}/\text{m}^2$ で、厚さが 0.35mm であった。また、フェノール樹脂は熱接着不織布全体の質量の 10% を占めていた。

【0073】

(ガス拡散電極基材の作製)

上記熱接着不織布を窒素雰囲気下、昇温速度 $50^\circ\text{C}/\text{分}$ に設定した電気炉で、 1000°C まで昇温した後、同温度で1時間焼成することにより固相炭化して、ガス拡散電極基材を製造した。ガス拡散電極基材の物性は、目付が $136\text{g}/\text{m}^2$ で、厚さが 0.29mm であった。

【0074】

(ガス拡散電極基材の評価)

1) 曲げ強度

各ガス拡散電極基材の曲げ強度を、JIS K-6911の方法により測定した。この結果は表1に示す通りであった。この値が 30MPa 以上あれば、水処理や触媒担持処理を連続加工する時のたわみで電極基材が割れたりすることがない、取扱い強度に優れるものであり、実際に使用することができる。

【0075】

2) 圧縮強度

表面が平滑なステンレス板と、直径が 2cm で高さが 3cm の表面が平滑な円柱状ステンレス材との間に、各ガス拡散電極基材を挟み、円柱状ステンレス材に荷重を掛けていき、ガス拡散電極基材の破壊点の荷重(P)を測定し、次式により各ガス拡散電極基材の圧縮強度(SP、単位： MPa)を算出した。

$$SP = P / A$$

P：破壊点の荷重(単位： N)、A：荷重を掛けた面積($=\pi(\text{cm}^2)$)

10

20

30

40

50

【0076】

この結果は表1に示す通りであった。この値が0.5MPa以上であれば、ガス拡散電極とイオン交換膜とを熱プレス加工で一体化する時、及び燃料電池として使用する際の加圧で、電極基材の破損が起こりにくいものである。

【0077】

3) 面抵抗

3cm角の2枚の白金電極で、各ガス拡散電極基材の両面と全面接触するように挟み、圧力0.4MPaで圧縮したときの電気抵抗値を測定し、各ガス拡散電極基材の面抵抗値とした。この結果は表1に示す通りであった。

【0078】

4) 巻取り試験

各ガス拡散電極基材を、外径が8cmの紙管に密着するように巻き取り、ガス拡散電極基材に割れや切断などの破壊が起こるかどうかを観察し、破壊が無い場合を○、割れなどにより破壊があった場合を×と評価した。この結果は表1に示す通りであった。

【0079】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
目付 (g/m ²)	138	138	146	135	136
厚さ (mm)	0.31	0.28	0.30	0.33	0.29
密度 (g/cm ³)	0.45	0.49	0.49	0.41	0.47
曲げ強度 (MPa)	31	35	32	17	21
圧縮強度 (MPa)	0.9	1.1	0.8	0.4	0.6
面抵抗 (mΩ/cm)	12	10	11	25	9
巻取り試験	○	○	○	×	×

【0080】

この表1の結果から明らかなように、本発明のガス拡散電極基材は、ガス拡散電極の連続生産に必要なとされる、柔軟性と取扱い強度（曲げ強度及び圧縮強度）とを兼ね備えたものであることがわかった。これに対して、比較例1及び2のガス拡散電極基材は、本発明のガス拡散電極基材に比べて、取扱い強度（曲げ強度及び圧縮強度）が低い上に柔軟性もないため、ガス拡散電極及び燃料電池製造時の生産効率が悪いものであることが推測できるものであった。この差は、繊維同士の接着方法の違いに起因するものと考えられた。

【0081】

また、本発明のガス拡散電極基材は導電性にも優れているので、電気エネルギーの生成効率に優れた燃料電池を製造することが出来るものであった。これに対して、比較例2のガス拡散電極基材は面抵抗が高く、導電性が低いものであった。これはガス拡散電極基材を構成する導電化可能繊維の間をつなぐ接着性炭化可能樹脂が、繊維交点又は接点に、効果的に存在していないことに起因するものと考えられた。

【0082】

【発明の効果】

本発明のガス拡散電極基材前駆体は、曲げ強度、圧縮強度等の取扱い強度と、柔軟性に優れたガス拡散電極基材を製造できるものである。また、厚さ方向における体積抵抗率の小

さいガス拡散電極基材を製造することが出来る。

【0083】

本発明のガス拡散電極基材は、曲げ強度及び圧縮強度が高く、しかも柔軟性に優れている。

【0084】

本発明のガス拡散電極は、ガス透過性が高く、耐圧縮性に優れている。

【0085】

本発明の燃料電池は、電気エネルギーの生成効率に優れている。